日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 2月28日

出願番号

Application Number:

特願2001-054778

出 願 人 Applicant(s):

株式会社リコー

2001年11月26日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office





特2001-054778

【書類名】

特許願

【整理番号】

0005055

【提出日】

平成13年 2月28日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

G11B 7/24

【発明の名称】

光記録媒体

【請求項の数】

10

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】

譲原 肇

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】

伊藤 和典

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】

小名木 伸晃

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】

真貝 勝

【特許出願人】

【識別番号】

000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代表者】

桜井 正光

【代理人】

【識別番号】

100105681

【弁理士】

【氏名又は名称】

武井 秀彦

【手数料の表示】

【納付方法】

予納

特2001-054778

【予納台帳番号】 039653

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】

9808993

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光照射により、記録層が非晶質相と結晶相の可逆的相変化を利用した相変化記録層を有し、光入射面が透明基板側であり、透明基板上に下部誘電体保護層、記録層、上部誘電体保護層、反射放熱層の順に積層した光記録媒体であって、該上部誘電体保護層がZrO₂とSiO₂の混合物からなり、

$$(ZrO_2) 100-x (SiO_2) x$$

 $0 < x < 60 \pmod{1\%}$

の組成を有することを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 前記上部誘電体保護層の熱伝導率が、2W/mK未満であることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項3】 前記反射放熱層が、AgあるいはAg合金であることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項4】 前記記録層が、Sb、Teを主要構成元素とし、Ag、In、Ga、Geが少なくとも3元素添加されており、

$$X \alpha S b \beta T e (100 - \alpha - \beta)$$

X: Ag, In, Ga, Ge

 $0 < \alpha < 15$

 $6.5 < \beta < 8.0$

であることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項5】 光照射により、記録層が非晶質相と結晶相の可逆的相変化を利用した相変化記録層を有し、光入射面が透明基板側であり、透明基板上に下部誘電体保護層、記録層、上部誘電体保護層、第2上部誘電体保護層、反射放熱層の順に積層した光記録媒体であって、該上部誘電体保護層がZnS、SiO₂、ZrO₂の混合物からなり、混合比が

(ZnS) x (ZrO₂) y (SiO₂) 100-x-y であり、

30 < x < 70

3.0 < y < 7.0

であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項6】 前記第2上部誘電体保護層が、SiCであることを特徴とする請求項5に記載の光記録媒体。

【請求項7】 前記上部誘電体保護層の熱伝導率が、5W/mK未満であることを特徴とする請求項5に記載の光記録媒体。

【請求項8】 前記記録層が、Sb、Teを主要構成元素とし、Ag、In、Geが少なくとも2元素添加されており、

 $X \alpha S b \beta T e (100 - \alpha - \beta)$

X: Ag, In, Ge

 $0 < \alpha < 15$

 $6.0 < \beta < 8.0$

であることを特徴とする請求項5に記載の光記録媒体。

【請求項9】 前記反射放熱層が、AgあるいはAg合金であることを特徴とする請求項5に記載の光記録媒体。

【請求項10】 少なくとも記録時の線速が7m/s以上であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、相変化型光記録媒体、書き換え可能な光記録媒体に関し、大容量光ファイル、デジタルビデオディスク等に応用される。

[0002]

【従来の技術】

光記録媒体に対しては、高密度、大容量化及び高速記録が常に要求されている。容量については、書き換え可能な相変化記録媒体において、直径120mmのCDサイズで容量4.7GBが可能になっている。大容量化は記録波長の短波長化、対物レンズの高NA化により、例えば短波長光源理論に青色LDを用い、対物レンズのNAO.60にした場合、片面で15GBは達成できるとされている

。短波長光源としては、今日、青色LDの性能が急速に進歩しており、400 nmで高出力なものが使用できるレベルになってきている。

[0003]

このような状況において、相変化記録媒体の容量、密度は今後さらに増加するのは必至である。しかし、高密度を維持したまま高速記録する場合、相変化型記録媒体においては、短時間に急速に温度を上昇させ、急冷、徐冷を繰り返すことが必要になり、高い繰り返しオーバーライト回数を維持することはより難しくなってくることが予想される。

[0004]

現在、DVDの一倍速は記録線速3.5 m/sであるが、10 m/s以上の線速で記録できることが要求されてくる。これは相変化記録媒体がコンピューター外部記憶用媒体の用途からビデオ用途まで拡がり、かつデジタル放送の開始等により、今日、大容量の画像データを高速に転送できることがより必要になるからである。

[0005]

高速記録で高密度記録を行なうためには、そのための記録及び再生技術が必要であると同時に、相変化記録層材料及び媒体構成をより最適なものにすることが必要である。このような要求に応えるために、これまで相変化材料としてAg、In、Sb、Teを主要構成元素とする記録層を用いて、記録再生線速3.5m/s、容量4.7GBの書き換え可能な媒体が実用化されている。しかしながら、高い繰り返し記録回数とデータ保存を含めた信頼性を確保しつつ、特性を満足するためには充分な構成とは言えず、媒体構成及び媒体構成材料のより一層の検討が必要である。

[0006]

 して硫化物を作り劣化させるという問題が起こる。また、誘電体保護層をZnS・SiO2以外の材料に置換させる場合についても現在優れた材料が見い出されていないのが現状である。自社の先願である特願2001-34043号明細書に記載されているように誘電体保護層が2層であり、記録層側にZnS・SiO2、反射層Ag側に熱伝導率がZnS・SiO2より高く、高融点で、しかも反射層及びZnS・SiO2と熱膨張係数差が小さいSiCを用いることで繰り返し記録回数の高い媒体が可能となっている。しかし、より高線速(線速10m/s・以上)で記録し、繰り返し記録特性、保存特性が優れた媒体を得るためには、保護層材料、記録層材料の検討がさらに必要である。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、上記従来技術の問題点を解決し、高密度、高線速度で記録が可能であり、しかも繰り返し記録によっても特性が劣化しない、信頼性の高い相変化型光記録媒体を提供することである。

[0008]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、相変化記録媒体における保護層材料、記録層材料および媒体構成を検討することにより、高い線速で記録時の繰り返し記録特性、保存信頼性に優れた相変化型光記録媒体が提供できることを見い出した。

[0009]

すなわち、上記課題は、本発明の(1)「光照射により、記録層が非晶質相と結晶相の可逆的相変化を利用した相変化記録層を有し、光入射面が透明基板側であり、透明基板上に下部誘電体保護層、記録層、上部誘電体保護層、反射放熱層の順に積層した光記録媒体であって、該上部誘電体保護層がZrO₂とSiO₂の混合物からなり、

$$(Z r O_2) 1 0 0 - x (S i O_2) x$$

 $0 < x < 60 \pmod{1\%}$

の組成を有することを特徴とする光記録媒体」、(2)「前記上部誘電体保護層の熱伝導率が、2W/mK未満であることを特徴とする前記第(1)項に記載の

光記録媒体」、(3)「前記反射放熱層が、AgあるいはAg合金であることを特徴とする前記第(1)項に記載の光記録媒体」、(4)「前記記録層が、Sb、Teを主要構成元素とし、Ag、In、Ga、Geが少なくとも3元素添加されており、

 $X \alpha S b \beta T e (100 - \alpha - \beta)$

X: Ag, In, Ga, Ge

 $0 < \alpha < 15$

 $6.5 < \beta < 8.0$

であることを特徴とする前記第(1)項に記載の光記録媒体」、(5)「光照射により、記録層が非晶質相と結晶相の可逆的相変化を利用した相変化記録層を有し、光入射面が透明基板側であり、透明基板上に下部誘電体保護層、記録層、上部誘電体保護層、第2上部誘電体保護層、反射放熱層の順に積層した光記録媒体であって、該上部誘電体保護層がZnS、SiO₂、ZrO₂の混合物からなり、混合比が

(ZnS) x (ZrO₂) y (SiO₂) 100-x-y であり、

3.0 < x < 7.0

3.0 < y < 7.0

であることを特徴とする光記録媒体」、(6)「前記第2上部誘電体保護層が、 SiCであることを特徴とする前記第(5)項に記載の光記録媒体」、(7)「 前記上部誘電体保護層の熱伝導率が、5W/mK未満であることを特徴とする前 記第(5)項に記載の光記録媒体」、(8)「前記記録層が、Sb、Teを主要 構成元素とし、Ag、In、Geが少なくとも2元素添加されており、

 $X \alpha S b \beta T e (100 - \alpha - \beta)$

X: Ag, In, Ge

 $0 < \alpha < 15$

 $6.0 < \beta < 8.0$

であることを特徴とする前記第(5)項に記載の光記録媒体」、(9)「前記反射放熱層が、AgあるいはAg合金であることを特徴とする前記第(5)項に記

載の光記録媒体」、(10)「少なくとも記録時の線速が7m/s以上であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(9)項のいずれかに記載の光記録媒体」によって達成される。

[0010]

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は高線速、高密度記録で充分な媒体特性、特に繰り返し記録特性、初期 及び繰り返し記録後の保存信頼性に優れた相変化記録材料に関するものである。 光記録波長は660nmから400nm、対物レンズのNAは0.6以上である

[0011]

使用する基板としては、代表的なポリカーボネート基板を用いる。

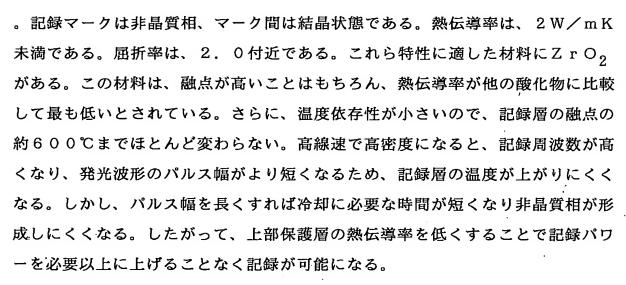
下部保護層は、Z n S、 $S i O_2$ からなり、混合比がZ n S: $S i O_2 = 50$: $50 \sim 85$: 15 (モル比)である混合物を用いる。膜厚は、 $25 n m \sim 250$ n mであり、好ましくは $45 n m \sim 90 n m$ である。屈折率は基板と同様の1. 5以上であり、通常は2. $0 \sim 2$. 2を使用する。したがって、下部保護層は透明でかつ屈折率が2. $0 \sim 2$. 2であれば、他の透明な酸化物、窒化物、炭化物でも良い。

[0012]

高線速記録において、例えばDVDの倍速以上に相当する7m/sを越える線速で記録する場合、マーク長がより短くなると短時間に記録層の温度を融点付近まで上昇させ、急冷しなければならないため、媒体により高い記録パワーと入射光パルスの立ち上がりと立ち下がりの時間をより短くすることが必要となる。記録系でこれら条件を満足させることがまず必要となるが、より高出力で、より立ち上がりの早いLDが必要となるためこれら要求に対し限界はある。一方、媒体において、仮にこれら記録系の条件が満たされても、媒体構成をそれに合わせることは言うまでもない。

[0013]

そこで、上部保護層材料を従来のZnS、SiO₂より熱伝導率が低く、熱膨 張係数の小さい透明な材料にすることで、高速記録に対応することが可能である



[0014].

さらに、急激な温度変化が上部保護層にも起きるので、できるだけ熱膨張係数が小さいことが望ましい。そこで、 ZrO_2 に SiO_2 を添加することにより、小さくすることが可能になる。添加量として、 ZrO_2 の特性を変えることがないように(ZrO_2)100-x(SiO_2)x、0<x<60 (mol%)が良い。好ましくは、S<x<x<x<x<x

[0015]

一方、上部保護層に要求されることは、結晶化の促進である。線速が速くなるにつれ徐冷され難いことから、温度制御の他に記録層の結晶相が成長しやすい、つまり、上部保護層上で結晶核を形成しやすいことも必要である。この上部保護層材料を使用するのに適した反射層はAgなどの高い熱伝導率をもつ材料である。記録層の温度が短時間で上昇したのち、ただちに反射層側に放熱されることが必要であるからである。

[0016]



XはAg、In、Ga、Geの4元素、好ましくはIn、Ga、Geであり、Geは0~5at%の範囲、Agは0~3at%の範囲、Inは0~10at%の範囲、Gaは0~5at%の範囲が良い。繰り返し記録回数、繰り返し再生回数を向上させるにはIn及びGe量は多すぎると特性が良くない。Gaは結晶化速度を速くするため、特に高い線速で使用するには適している。また、結晶化温度を高くするので、環境保存性を悪くすることはない。この相変化記録材料により、記録線速は10m/sから15m/sの高い線速まで対応が可能となる。

[0018]

下部保護層、記録層、上部保護層、反射層の順に4層積層した従来の構成で、 高線速、高密度記録が可能になる。各層の最適膜厚範囲は下部保護層が40nm ~250nm、記録層が10nm~30nm、上部保護層が5nm~30nm、 反射層が50nm~250nmである。

[0019]

以上のような上部保護層が ZrO_2 ・ SiO_2 の場合、ZnS・ SiO_2 に比べ、結晶化促進効果はやや劣るため、記録層を結晶化速度が速い組成、材料を選択した。そこで、次に、従来のZnS・ SiO_2 と同様の作用を保ったまま、より熱伝導率を下げる材料として、ZnS・ SiO_2 ・ ZrO_2 を用いた場合を示す。熱伝導率は、5W/mK以下であり、<math>ZnS、 SiO_2 、 ZrO_2 の各組成比は、(ZnS) x (ZrO_2) y (SiO_2) 100-x-y、30< x<70、30< < y<70である。

[0020]

 $Z n S b Z r O_2$ の好ましい範囲は、 $4 0 \le x \le 6 5$ 、 $3 5 \le y \le 5 5$ である。これにより、熱伝導率が従来の $Z n S \cdot S i O_2$ より低くなり、なおかつ結晶化を促進させるため高線速記録に適した上部保護層となる。この場合においても、反射層はA g またはA g より熱伝導率を下げることのないA g 合金を用いる。この場合、上部保護層と反射層を直接積層すると高温高温下において、硫化反応が起きる可能性が高いため、この層の間に反射層なみの熱伝導率の高い層を設ける必要がある。



この層に最適な材料は熱伝導率以外に、融点が高いこと、熱衝撃に強く、熱膨 張率が小さい、高温高温下で反射層あるいは上部保護層と反応しないものである

[0021]

最適な材料にSiCがある。SiCは、これら条件を満たすものであり、従来技術で示したように用いられている。しかし、屈折率は高いが吸収があるのであまり厚くできない。しかし、SiCの膜厚はもともと厚くすると、放熱効率が下がるので厚くできない。最適な膜厚範囲は $2nm\sim10nm$ 、好ましくは $3nm\sim6nm$ が良い。これら条件において最適な記録層材料は、Sb、Te を主要構成元素とし、Ag、In、Ge が少なくとも2 元素添加されており、 $X\alpha$ $Sb\beta$ Te $100-\alpha-\beta$ 、X:Ag、In、Ge 、 $0<\alpha<15$ 、 $60<\beta<80$ である。

[0022]

好ましい組成は、Ag、In、Geの3元素を含む場合、Ge、Inの2元素の場合である。添加量は、Agが0~3at%、Inが0~10at%、Geが0~5at%である。好ましくは、Agが0~2at%、Inが3~7at%、Geが0~3at%である。これにより、線速15m/s相当が可能である。また、先に示したAg、In、Ga、Geを添加した場合の記録層材料を用いても良い。この場合さらに高い線速が可能になる。例えばDVDの5倍速相当の線速に対応できる。各層の最適膜厚範囲は、下部保護層が40nm~250nm、記録層が10nm~30nm、上部保護層が5nm~20nm、反射層が100nm~250nmである。

[0023]

【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

透明基板上にZnS・SiO₂(ZnS:SiO₂=80:20)の下部保護層、記録層、上部保護層、反射放熱層の順に積層し、その後環境保護層である紫外線硬化型樹脂を設ける場合である。透明基板の基板厚は0.6mmであり、膜のない同じ厚さのダミー基板を用い紫外線硬化型樹脂あるいは接着層のあるシート

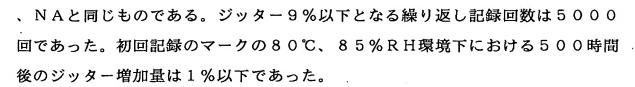
を用いて貼る。基板は、ポリカーボネート製であり、一定の間隔で溝が設けられている。隣接する溝の間隔(ピッチ)は、0.3μm~0.75μmである。溝深さは25nm~50nmの条件である。記録波長が短くなるほどピッチを狭くする。本実施例においては、記録再生波長を650nm、NAO.65のPUHを用いた場合を示す。溝間隔は0.75μmとして、溝幅0.25μmとし、溝に記録する。記録する場合の発光パルスは、記録、消去、再生パワーと再生パワー以下のバイアスパワーを含めた4レベルのパワーを設定する。マーク(非晶質相)を形成しやすくするために、バイアスパワーを設定する。パルスの数は、(n-1)であり、8-16変調を用いる場合は最短マークが3Tであるので、3Tマークを記録する場合のパルスの数は2である。マーク端をシャープに記録するために、パルスを先頭部、複数パルス部、冷却パルス部に分けてパルスの時間をそれぞれ制御する。

記録周波数は50MHzから80MHz程度で、記録パワーは最大15mW、消去パワーは記録パワーの0.5倍から0.6倍、再生パワーは0.8mW、バイアスパワーは、0.2mWとした。記録線速はCLVあるいはCAVで線速は7m/sから10m/sである。

[0024]

「実施例1]

ポリカーボネート製基板上にマグネトロンスパッタ法により各層を積層する。下部保護層は、 $Z n S: SiO_2=80:20 (mol%)$ を使用し、膜厚を75 nmとした。記録層はAg0.5In3.5Ga2.0Ge2.0Sb69.0Te23.0組成を用いた。膜厚は18nmとした。次に、 $ZrO_2: SiO_2=85:15$ の上部保護層を12nmの厚さとした。反射層は、Ag99.5Cu0.5 (at%) 合金を用い、厚さ150nmとした。さらに紫外線硬化樹脂を塗布し、膜のない基板を貼り合わせて厚さ1.2mmとし記録媒体とした。大口径LDを用い、所定の条件で初期化後、記録層を結晶化させた。記録再生は波長658nm、対物レンズNAO.65のピックアップヘッドを用いて、記録線速8.5m/sで溝部に記録した。記録線密度は0.27 μ m/bitとした。記録パワーは13.5mW、消去パワーは7.7mWである。再生条件は、線速3.5m/sで記録に用いた波長



[0025]

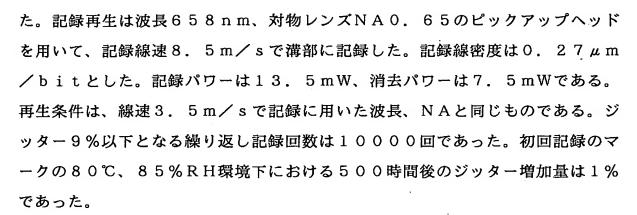
[実施例2]

ポリカーボネート製基板上にマグネトロンスパッタ法により各層を積層する。下部保護層は、 $ZnS:SiO_2=80:20\ (mol%)$ を使用し、膜厚を75 nmとした。記録層はIn3.0Ga3.0Ge2.0Sb71Te21.0組成を用いた。 膜厚は<math>15 nmとした。次に、 $ZrO_2:SiO_2=90:10$ の上部保護層を12 nmの厚さとした。反射層は、 $Ag99.5Cu0.5\ (at%)$ 合金を用い、厚さ150 nmとした。さらに紫外線硬化樹脂を塗布し、膜のない基板を貼り合わせて厚さ1.2 mmとし記録媒体とした。大口径LD を用い、所定の条件で初期化後、記録層を結晶化させた。記録再生は波長658 nm、対物レンズNAO. 65 のピックアップヘッドを用いて、記録線速10 m/s で溝部に記録した。記録線密度は0.27 μ m/bitとした。記録パワーは14.5 mW、消去パワーは7.0 mWである。再生条件は、線速3.5 m/s で記録に用いた波長、NAと同じものである。ジッター9 %以下となる繰り返し記録回数は2000回であった。初回記録のマークの80 \mathbb{C} 、85 % \mathbb{R} H環境下における500 時間後のジッター増加量は1 %以下であった。

[0026]

[実施例3]

ポリカーボネート製基板上にマグネトロンスパッタ法により各層を積層する。下部保護層は、 $Z n S: SiO_2 = 80: 20 \pmod{mo1\%}$ を使用し、膜厚を75 nmとした。記録層はA g 0.5 I n 5.5 G e 2.0 S b 70.0 T e 22.0 組成を用いた。 膜厚は<math>16 n mとした。次に、 $Z n S: ZrO_2: SiO_2 = 65: 35: 10 の上部保護層を<math>10 n m$ の厚さとした。その上にSiC層を膜厚4 n mで積層した。 反射層は、A g 99.5 C u 0.5 (at %) 合金を用い、厚さ150 n mとした。 さらに紫外線硬化樹脂を塗布し膜のない基板を貼り合わせて厚さ1.2 m mとし記録媒体とした。大口径LDを用い、所定の条件で初期化後、記録層を結晶化させ



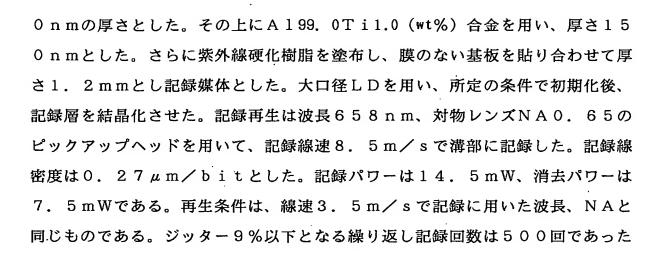
[0027]

[実施例4]

[0028]

[比較例1]

ポリカーボネート製基板上にマグネトロンスパッタ法により各層を積層する。 下部保護層は、 $Z n S: SiO_2 = 80: 20 \ (mol\%)$ を使用し、膜厚を 7 5 n m とした。記録層はA g 0.5 I n 5.5 G e 2.0 S b 70.0 T e 22.0 組成を用いた。 膜厚は <math>19 n m とした。次にZ n S: SiO 2 = 80: 20 の 上部保護層を 2



[0029]

【発明の効果】

以上、詳細且つ具体的な説明より明らかなように、本発明により、高密度、高 線速度で記録が可能であり、しかも繰り返し記録によっても特性が劣化しない、 信頼性の高い相変化型光記録媒体が提供できる。



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 高密度、高線速度で記録が可能であり、しかも繰り返し記録によって も特性が劣化しない、信頼性の高い相変化型光記録媒体を提供すること。

【解決手段】 光照射により、記録層が非晶質相と結晶相の可逆的相変化を利用した相変化記録層を有し、光入射面が透明基板側であり、透明基板上に下部誘電体保護層、記録層、上部誘電体保護層、反射放熱層の順に積層した光記録媒体であって、該上部誘電体保護層がZrO₂とSiO₂の混合物からなり、

$$(Z r O_2) 1 0 0 - x (S i O_2) x$$

 $0 < x < 60 \pmod{1\%}$

の組成を有することを特徴とする光記録媒体。

【選択図】 なし

出願、人履を歴ー情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー